

УДК 546.185

*Н.Ю. Струтинська, Д.О. Данильчук, М.С. Слободяник***ЗВ'ЯЗУВАННЯ КАТІОНІВ ЦЕЗІЮ, ЦИНКУ ТА ХРОМУ В УМОВАХ ФОРМУВАННЯ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ АПАТИТОВОГО ТА ВІТЛОКІТОВОГО СТРУКТУРНИХ ТИПІВ****Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна**

Розглянуто особливості формування кальцій фосфатів в умовах осадження з водних розчинів систем  $\text{Ca}^{2+}-\text{M}-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^-$  ( $\text{M} - \text{Cs}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ ) за значень мольних співвідношень  $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}=1,5$  і  $1,67$  та  $\text{Ca}^{2+}/\text{M}=2,0$ ;  $3,0$  або  $15$  та температурі  $25^\circ\text{C}$ . Осаджені зразки нагрівали до температур  $700$  і  $900^\circ\text{C}$  з метою інтеркаляції домішкових катіонів ( $\text{M}$ ) в структури кальцій фосфатів. Встановлено вплив природи катіонів  $\text{M}$  і мольного співвідношення  $\text{Ca}^{2+}/\text{M}$  на формування кальцій фосфатів апатитового та вітлокітового типу. Для  $\text{Cs}$ - та  $\text{Zn}$ -вмісних систем при мольних співвідношеннях  $\text{Ca}^{2+}/\text{M}=2,0$  та  $3,0$  у вихідному розчині одержано суміш фаз апатитового та вітлокітового типу, а при значному підвищенні значення  $\text{Ca}^{2+}/\text{M}$  до  $15,0$  формується лише фаза апатитового типу. З'ясовано, що присутність катіонів хрому у вихідному розчині сприяє стабілізації фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (вітлокітовий тип), а у випадку суміші катіонів  $\text{Cs}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$  реалізується формування фази апатитового типу. Синтезовані зразки досліджено методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Оптимізовані умови зв'язування катіонів цезію, цинку та хрому у стійкі фази кальцій фосфатів апатитового та вітлокітового типу можуть у подальшому бути використані для розробки методик з іммобілізації радіоактивних ізотопів.

**Ключові слова:** кальцій фосфат, апатит, вітлокіт, осадження, ІЧ-спектроскопія.**DOI:** 10.32434/0321-4095-2020-128-1-80-85**Вступ**

Інтенсивний розвиток атомної енергетики та відкриття нових атомних електростанцій призводить до збільшення кількості небезпечних відходів, накопичення яких негативно впливає на навколишнє середовище і здоров'я людини. Зокрема, на сьогодні досить гостро постає питання вирішення проблеми переробки відпрацьованого ядерного палива, у тому числі, утилізації рідких відходів, що містять радіоактивні ізотопи з метою їх подальшого безпечного зберігання.

Одним із підходів до вирішення цього питання є включення радіоактивних елементів в стійкі матричні матеріали: скло [1–4] чи кристалічні фази [5–14]. Одержаний твердий продукт підлягає тривалому зберіганню і кінцевій ізоляції в геологічних формаціях. Недоліком застосування склоподібних форм (боросилікатні і алюмосилікатні) є локальна їх кристалізація та

відносно низька стійкість до вилуговування. Серед кристалічних матриць найбільш перспективними є фази структурних типів монациту [5–7], коснариту ( $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{NZP}$ ) [8–10], апатиту [11], лангбейніту [12,13], тощо [14]. Основними вимогами, що висуваються до останніх, є висока хімічна та радіаційна стійкість. Слід відмітити, що формування матриць типу  $\text{NZP}$  чи лангбейніту відбувається при високих температурах ( $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) впродовж  $40\text{--}90$  год [10,13], а, відповідно, включення радіоактивних іонів до їх складу є тривалим процесом, що потребує створення особливих умов.

Для розробки методик зі зв'язування радіоактивних ізотопів в матриці фосфатної природи необхідним є пошук підходів щодо їх одержання в «м'яких» умовах (нижчі температури та менша тривалість експерименту). У даному аспекті перспективним є дослідження умов утворення стійких кальцій фосфатів з використан-

ням модельних розчинів, що містять катіони одно-, дво- та тривалентних металів. Тому метою роботи було встановити особливості формування кальцій фосфатів у модельних розчинах, що містили нітрати цезію, цинку чи хрому, а також їх сумішей і вплив домішкових іонів на фазовий склад кінцевих кристалічних матриць. Одержані результати дозволять оцінити перспективи застосування кальцій фосфатів для зв'язування радіоактивних ізотопів в стійкій матриці за температур 600–700°C.

#### **Експериментальна частина**

Формування складнозаміщених кальцій фосфатів досліджували за присутності іонів цезію, цинку чи хрому, а також їх сумішей у водних розчинах системи  $\text{Ca}^{2+}-\text{M}-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^-$  ( $\text{M} - \text{Cs}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ ) при мольних співвідношеннях  $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}=1,5$  або  $1,67$  та  $\text{Ca}^{2+}/\text{M}=2,0; 3,0$  або  $15$  і рН 12. Концентрації іонів  $\text{M}$  у вихідних розчинах становили:  $c(\text{Cs}^+)=0,045$  моль/л,  $c(\text{Zn}^{2+})=0,04$  моль/л,  $c(\text{Cr}^{3+})=0,008$  моль/л.

Як вихідні компоненти використовували наступні речовини:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.»,  $\text{CsNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.»,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.»,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.»,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  «ч.д.а.» та розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$ . З метою з'ясування впливу різних кількостей катіонів кальцію у вихідному розчині на фазовий склад одержаних фосфатів змінювали мольне співвідношення  $\text{Ca}^{2+}/\text{M}=2,0; 3,0$  або  $15$  у вихідному розчині. Методика експерименту передбачала додавання розчину амоній гідрофосфату до розчину, що містив кальцій нітрат та нітрат осаджуючого іона (цезій, цинк чи хром) при рН 12 (досягали додаванням розчину аміаку). Одержані аморфні осадки перемішували у маточному розчині впродовж 20 хв, після чого переносили у фарфорові чашки та випарювали воду до одержання твердих залишків. Останні нагрівали до температур 700 чи 900°C за 2 год з подальшим витриманням в ізотермічних умовах 3 год. У подальшому зразки ретельно перетирали та аналізували.

Синтезовані фосфати досліджено з використанням методів: порошкової рентгенографії (дифрактометр Shimadzu XRD-6000 з графітовим монохроматором, метод  $2\theta$  безперервного сканування зі швидкістю  $1,2^\circ/\text{хв}$ ; діапазон  $2\theta=5,0-70,0^\circ$ ) та ІЧ-спектроскопії (спектрометр «PerkinElmer Spectrum BX» для запресованих зразків у диски з КВг, діапазон зйомки  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ ).

#### **Результати та обговорення**

Вибір зазначених вище значень мольних співвідношень  $(\text{Ca}^{2+}+\text{M})/\text{P}=1,67$  та  $1,5$  передбачав одержання ортофосфатів кальцію апатитового та вітлокітового структурних типів, а відповідно і «включення» досліджуваних іонів до складу їх структур. Обрані значення концентрацій іонів  $\text{M}$  у вихідних розчинах (див. вище) адекватні відповідним їх кількостям у рідких відходах, що накопичуються в процесі перероблення відпрацьованого твердого палива.

Встановлено, що фазовий склад одержаних фосфатів залежить від природи досліджуваного іона (цезію, цинку чи хрому), а також значень мольних співвідношень  $(\text{Ca}^{2+}+\text{M})/\text{PO}_4^{3-}$  та  $\text{Ca}^{2+}/\text{M}$  у вихідних розчинах (таблиця).

Найбільш суттєвий вплив присутності домішкового катіона на фазоформування кальцій фосфатів відмічено у водних розчинах системи  $\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^-$  (таблиця). Так, за даними порошкової рентгенографії для одержаних та відпалених зразків встановлено, що незалежно від співвідношення  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cs}^+$  ( $3,0$  чи  $2,0$ ) при значенні  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Cs}^+)/\text{P}=1,67$  формується суміш ортофосфатів кальцію апатитового (на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ : гексагональна сингонія, просторова група  $\text{P6}_3/\text{m} - \text{PDF2} \# 01-089-6495$ ) та вітлокітового (на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ : тригональна сингонія, просторова група  $\text{R-3c} - \text{PDF2} \# 01-086-1585$ ) структурних типів у співвідношенні  $66,0:34,0$  мас.%, відповідно (рис. 1,а). При збільшенні кількості фосфатного компонента у вихідному розчині  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Cs}^+)/\text{P}=1,5$  формується

#### **Умови одержання та фазовий склад зразків, одержаних у водних розчинах систем $\text{Ca}^{2+}-\text{M}-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^-$ ( $\text{M} - \text{Cs}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ ), після нагрівання при 700°C**

Мольні співвідношення		Структурний тип фаз в залежності від природи М		
$(\text{Ca}^{2+}+\text{M})/\text{P}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{M}$	$\text{Cs}^+$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$
1,5	2,0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}+\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}+\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
	3,0			
	15,0			
1,67	2,0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}+\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}+\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	
	3,0			
	15,0			

*The binding of cesium, zinc and chromium cations during formation of apatite and whitlockite-related calcium phosphates*

ся суміш ортофосфату кальцію вітлокітового структурного типу (PDF2 #01-086-1585) та подвійного дифосфату цезію–кальцію  $\text{Cs}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$  (PDF2 #00-042-0030). Слід відзначити, що подальше нагрівання одержаних сумішей фосфатів до температури  $900^\circ\text{C}$  не впливає на їх фазовий склад, однак приводить до підвищення ступеня їх кристалічності, про що свідчить присутність вузьких рефлексів на їх рентгенограмах.

У випадку фосфатів, синтезованих з водних розчинів системи  $\text{Ca}^{2+}-\text{Zn}^{2+}-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^-$ , незалежно від значень мольних співвідношень

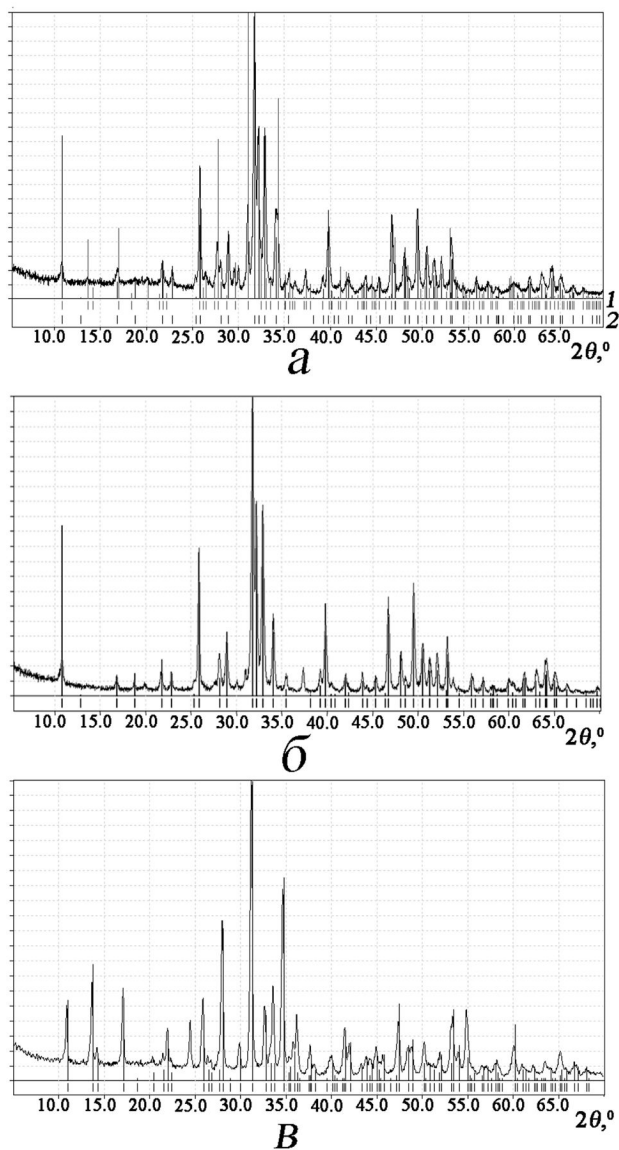


Рис. 1. Рентгенограми синтезованих зразків: (а) – суміші ортофосфатів кальцію вітлокітового – 1 (PDF2 #01-086-1585) та апатитового – 2 (PDF2 # 01-089-6495) структурних типів; (б) – фази апатитового типу (PDF2 # 01-089-6495) та (в) – вітлокітового типу (PDF2 #01-086-1585)

$\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  (2,0 чи 3,0) та  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Zn}^{2+})/\text{P}$  (1,67 чи 1,5), одержано суміш фаз кальцій фосфатів апатитового та вітлокітового типів у співвідношенні 30,0:70,0 мас.%. За даними порошкової рентгенографії для зразків, синтезованих при мольних співвідношеннях  $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}=3,0$  і  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Zn}^{2+})/\text{P}=1,67$  і 1,5, відмічено вплив нагрівання на їх фазовий склад. Так, для фосфатів, нагрітих до  $900^\circ\text{C}$ , на відміну від відповідних зразків, нагрітих до  $700^\circ\text{C}$ , характерним є відсутність фази апатитового типу, однак з'являється нова:  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ , що належить до гексагональної сингонії, а розраховані параметри решітки ( $a=5,13$  та  $c=7,67$  Å) є близькими до відповідних, що наведені у базі – PDF2 #00-020-0249. Очевидно, в даному випадку відбувається «включення» катіонів цинку в структуру кальцій-дефіцитного ортофосфату апатитового типу, а при нагріванні такої фази відбувається вилучення води та її трансформація в подвійний ортофосфат  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ . Слід зазначити, що кількість останньої фази є вищою у випадку зразку одержаного з водного розчину при значенні вихідного мольного співвідношення  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Zn}^{2+})/\text{P}=1,67$ .

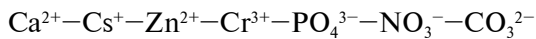
Спільний характер фазоутворення для досліджених цезій- та цинковмісних систем відмічено при значному збільшенні кількості катіонів кальцію у вихідному розчині – значення мольного співвідношення  $\text{Ca}^{2+}/\text{M}=15,0$  (M –  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), що реалізується у формуванні фази апатитового типу (рис. 1,б – PDF2 # 01-089-6495). В даному випадку підвищення кількості кальцію у системі практично нівелює вплив присутності катіонів цезію чи цинку на фазоформування і сприяє їх включенню в структуру апатитового типу.

Суттєво відмінними виявилися результати, одержані у хромовмісних розчинах системи  $\text{Ca}^{2+}-\text{Cr}^{3+}-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^-$ , для якої незалежно від мольних співвідношень  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Cr}^{3+})/\text{P}=1,5$  і 1,67;  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cr}^{3+}=2,0$  і 3,0 та температури подальшого нагрівання ( $700$  або  $900^\circ\text{C}$ ), встановлено формування фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – вітлокітовий структурний тип (таблиця та рис. 1,в – PDF2 #01-086-1585).

Таким чином, встановлено, що за мірою зростання заряду іона у ряду  $\text{Cs}^+-\text{Zn}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$  в складі осаджених кальцій фосфатів з подальшим їх нагріванням до температури  $700^\circ\text{C}$  посилюється вплив домішкового іона на структуроформування фосфату кальцію, що реалізується у стабілізації фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (вітлокітовий структурний тип) у присутності катіонів хрому. Даний факт слід пов'язувати з реалізацією гете-

ровалентного заміщення катіонів кальцію в структурі кальцій ортофосфату.

У випадку дослідження модельного розчину, що містив суміш катіонів у кількостях:  $c(\text{Cs}^+) = 0,045$  моль/л,  $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,04$  моль/л,  $c(\text{Cr}^{3+}) = 0,008$  моль/л системи



(мольні співвідношення:  $(\text{Ca}^{2+} + \text{M})/\text{P} = 1,67$ ;  $\text{Ca}^{2+}/\text{M} = 3,0$  чи  $15$ ,  $\text{M} = \text{Cs}^+ + \text{Zn}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$ ) встановлено відсутність впливу катіонів на фазоформування з утворенням у всіх випадках фази на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$  (апатитовий структурний тип).

На рис. 2 наведено ІЧ-спектри одержаних заміщених керамічних монофазних фосфатів на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (вітлокітовий структурний тип – крива 1) та  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$  (апатитовий структурний тип – крива 2), а також їх суміші (крива 3). В ІЧ-спектрах спостерігається широка смуга у частотному діапазоні  $950\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ , що є суперпозицією асиметричних і симетричних коливань фосфатного тетраедру та свідчить про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніона. Відповідні деформаційні коливання знаходяться в частотному діапазоні  $500\text{--}650\text{ см}^{-1}$ . Складний характер спектра фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (рис. 2, крива 1) у частотній ділянці  $850\text{--}1170\text{ см}^{-1}$ , зумовлений присутністю трьох

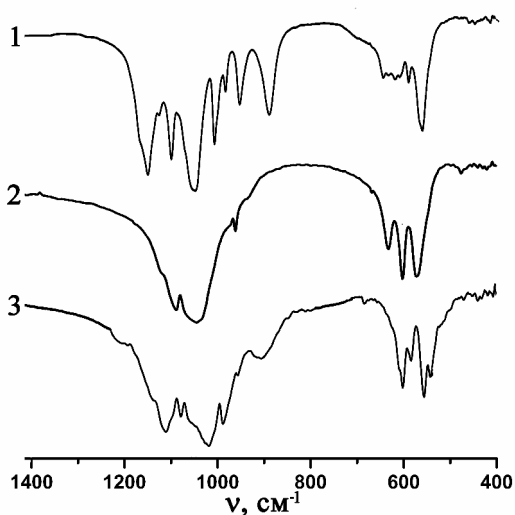


Рис. 2. ІЧ-спектри синтезованих керамічних фаз: на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (вітлокітовий структурний тип – крива 1),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$  (апатитовий структурний тип – крива 2) та їх суміші (крива 3), синтезованих у водних розчинах систем  $\text{Ca}^{2+} - \text{M} - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^-$  ( $\text{M} = \text{Cr}^{3+}$  – крива 1,  $\text{Zn}^{2+}$  – крива 2 та  $\text{Cs}^+$  – крива 3), що були нагріті до  $700^\circ\text{C}$

типів позицій атома фосфору в структурі вітлокітового типу [15]. У випадку зразку, що є сумішшю апатитової та вітлокітової фаз (рис. 2, крива 3) уширення смуг в інтервалі  $880\text{--}1170\text{ см}^{-1}$  зумовлене перекриванням симетричних та асиметричних коливальних мод фосфатних тетраедрів в обох типах структур.

### Висновки

Дослідження особливостей осадження іонів цезію, цинку та хрому, а також їх сумішей в умовах формування фосфатів кальцію з водних розчинів систем  $\text{Ca}^{2+} - \text{M} - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^-$  ( $\text{M} = \text{Cs}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ; мольні співвідношення:  $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,5$  і  $1,67$  та  $\text{Ca}^{2+}/\text{M} = 2,0$ ;  $3,0$  чи  $15$ ) виявило вплив природи домішкового іона на формування кальцій фосфатів апатитового та вітлокітового типу. Встановлено, що у випадку присутності у розчині  $\text{Cr}^{3+}$  реалізується стабілізація структури кальцій фосфату на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (вітлокітовий тип), що зумовлено особливостями гетеровалентного заміщення катіонів кальцію хромом в структурі кальцій ортофосфату. У випадку дослідження модельних розчинів, що містили суміш катіонів  $\text{Cs}^+ + \text{Zn}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$ , формування фаз на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$  (апатитовий структурний тип) відбувається за мольних співвідношень:  $(\text{Ca}^{2+} + \text{M})/\text{P} = 1,67$ ;  $\text{Ca}^{2+}/\text{M} = 3,0$  чи  $15$ ,  $\text{M} = \text{Cs}^+ + \text{Zn}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$ .

Оптимізовані умови формування кальцій фосфатів апатитового та вітлокітового типу в присутності домішкових катіонів цезію, цинку та хрому можуть у подальшому бути використані при розробці методик з переведення рідких відходів, що містять радіоактивні ізотопи у форму стійких керамічних матриць кальцій фосфатної природи.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kim M., Heo J. Calcium-borosilicate glass-ceramics wasteforms to immobilize rare-earth oxide wastes from pyro-processing // *J. Nucl. Mater.* – 2015. – Vol.467. – P.224-228.
2. Ojovan M.I., Lee W.E. Glassy wasteforms for nuclear waste immobilization // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2011. – Vol.42. – P.837-851.
3. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass / Gin S., Abdelouas A., Criscenti L.J., Ebert W.L., Ferrand K., Geisler T., et al. // *Mater. Today.* – 2013. – Vol.16. – P.243-248.
4. He Y., Bao W., Song C. Microstructure and leach rates of apatite glass-ceramics as a host for Sr high-level liquid waste // *J. Nucl. Mater.* – 2002. – Vol.305. – P.202-208.

5. Kumar S.P., Gopal B. Simulated monazite crystalline wasteform  $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}(\text{P}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4)$ : synthesis, phase stability and chemical durability study // *J. Nucl. Mater.* – 2015. – Vol.458. – P.224-232.

6. Dacheux N., Clavier N., Podor R. Versatile Monazite: resolving geological records and solving challenges in materials science: Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability // *Amer. Mineral.* – 2013. – Vol.98. – P.833-847.

7. Clavier N., Dacheux N., Podor R. Synthesis, characterization, sintering, and leaching of  $\beta$ -TUPD/Monazite radwaste matrices // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol.45. – P.220-229.

8. Nakayama S., Itoh K. Immobilization of strontium by crystalline zirconium phosphate // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2003. – Vol.23. – P.1047-1052.

9. *The thermophysical properties of calcium and barium zirconium phosphate* / Gregg D.J., Karatchevseva I., Triani G., Lumpkin G.R., Vance E.R. // *J. Nucl. Mater.* – 2013. – Vol.441. – P.203-210.

10. Bohre A., Shrivastava O.P. Crystal chemistry of immobilization of divalent Sr in ceramic matrix of sodium zirconium phosphates // *J. Nucl. Mater.* – 2013. – Vol.433. – P.486-493.

11. *Synthesis and microstructure of fluorapatite-type  $\text{Ca}_{10-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  solid solutions for immobilization of trivalent minor actinide* / Huang Y., Zhang H., Zhou X., Peng S. // *J. Nucl. Mater.* – 2017. – Vol.485. – P.105-112.

12. Kumar S.P., Gopal B. New rare earth langbeinite phosphosilicates  $\text{KBaREEZrP}_2\text{SiO}_{12}$  (REE: La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) for lanthanide comprising nuclear waste storage // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol.657. – P.422-429.

13. Kumar S.P., Gopal B. Synthesis and leachability study of a new cesium immobilized langbeinite phosphate:  $\text{KCsFeZrP}_3\text{O}_{12}$  // *J. Alloys Compd.* – 2014. – Vol.615. – P.419-423.

14. *Immobilisation of actinides in phosphate matrices* / Dacheux N., Clavier N., Robisson A.-C., Terra O., Audubert F., Lartigue J., Guy C. // *C. R. Chim.* – 2004. – Vol.7. – P.1141-1152.

15. *Crystal structure analysis of  $\beta$ -tricalcium phosphate  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  by neutron powder diffraction* / Yashima M., Sakai A., Kamiyama T., Hoshikawa A. // *J. Solid State Chem.* – 2003. – Vol. 175. – P.272-277.

Надійшла до редакції 06.05.2019

## THE BINDING OF CESIUM, ZINC AND CHROMIUM CATIONS DURING FORMATION OF APATITE AND WHITLOCKITE-RELATED CALCIUM PHOSPHATES

N.Yu. Strutynska\*, D.O. Danilchuk, M.S. Slobodyanik  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine  
\* e-mail: Strutynska\_N@bigmir.net

*The paper reports the peculiarities of the formation of calcium phosphates via precipitation from aqueous solutions in the systems  $\text{Ca}^{2+}-M-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^-$  (where  $M=\text{Cs}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{Cr}^{3+}$ ) at the molar ratios  $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}=1.5$  and  $1.67$  and  $\text{Ca}^{2+}/M=2.0$ ;  $3.0$  or  $15.0$  and the temperature of  $25^\circ\text{C}$ . The precipitated samples were heated to the temperatures of  $700$  and  $900^\circ\text{C}$  to provide intercalation of impurity cations ( $M$ ) into the structure of calcium phosphates. The effects of the cation nature ( $M$ ) and the molar ratio  $\text{Ca}^{2+}/M$  on the formation of apatite- and whitlockite-related calcium phosphates were established. The mixture of apatite and whitlockite-type phases was obtained for Cs- and Zn-containing systems at the molar ratio  $\text{Ca}^{2+}/M=2.0$  and  $3.0$  in the initial solution, whereas the formation of only apatite-related phase was observed with a significant increase in the value  $\text{Ca}^{2+}/M$  (up to  $15.0$ ). The presence of chromium cation in the initial solution caused the stabilization of a phase based on  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (whitlockite type), while an apatite-related phase is formed in the case of a mixture of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  cations. The fabricated samples were characterized using powder X-ray diffraction and FTIR-spectroscopy methods. The optimized conditions for the binding of cesium, zinc and chromium cations to form stable apatite- and whitlockite-related calcium phosphates can be further used to develop methods for the immobilization of radioactive isotopes.*

**Keywords:** calcium phosphate; apatite; whitlockite; precipitation; FTIR.

### REFERENCES

- Kim M., Heo J. Calcium-borosilicate glass-ceramics wasteforms to immobilize rare-earth oxide wastes from pyro-processing. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, vol. 467, pp. 224-228.
- Ojovan M.I., Lee W.E. Glassy wasteforms for nuclear waste immobilization. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, vol. 42, pp. 837-851.
- Gin S., Abdelouas A., Criscenti L.J., Ebert W.L., Ferrand K., Geisler T., Harrison M.T., Inagaki Y., Mitsui S., Mueller K.T., Marra J.C., Pantano C.G., Pierce E.M., Ryan J.V., Schofield J.M., Steefel C.I., Vienna J.D. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. *Materials Today*, 2013, vol. 16, pp. 243-248.
- He Y., Bao W., Song C. Microstructure and leach rates of apatite glass-ceramics as a host for Sr high-level liquid waste. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, vol. 305, pp. 202-208.
- Kumar S.P., Gopal B. Simulated monazite crystalline wasteform  $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}(\text{P}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4)$ : synthesis, phase stability and chemical durability study. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, vol. 458, pp. 224-232.

6. Dacheux N., Clavier N., Podor R. Versatile Monazite: resolving geological records and solving challenges in materials science. Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability. *American Mineralogist*, 2013, vol. 98, pp. 833-847.

7. Clavier N., Dacheux N., Podor R. Synthesis, characterization, sintering, and leaching of  $\beta$ -TUPD/Monazite radwaste matrices. *Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 45, pp. 220-229.

8. Nakayama S., Itoh K. Immobilization of strontium by crystalline zirconium phosphate. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, vol. 23, pp. 1047-1052.

9. Gregg D.J., Karatchevtseva I., Triani G., Lumpkin G.R., Vance E.R. The thermophysical properties of calcium and barium zirconium phosphate. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, vol. 441, pp. 203-210.

10. Bohre A., Shrivastava O.P. Crystal chemistry of immobilization of divalent Sr in ceramic matrix of sodium zirconium phosphates. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, vol. 433, pp. 486-493.

11. Huang Y., Zhang H., Zhou X., Peng S. Synthesis and microstructure of fluorapatite-type  $\text{Ca}_{10-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  solid solutions for immobilization of trivalent minor actinide. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, vol. 485, pp. 105-112.

12. Kumar S.P., Gopal B. New rare earth langbeinite phosphosilicates  $\text{KBaREEZrP}_2\text{SiO}_{12}$  (REE: La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) for lanthanide comprising nuclear waste storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 657, pp. 422-429.

13. Kumar S.P., Gopal B. Synthesis and leachability study of a new cesium immobilized langbeinite phosphate:  $\text{KCsfFeZrP}_3\text{O}_{12}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 615, pp. 419-423.

14. Dacheux N., Clavier N., Robisson A.C., Terra O., Audubert F., Lartigue J.E., Guy C. Immobilisation of actinides in phosphate matrices. *Comptes Rendus Chimie*, 2004, vol. 7, pp. 1141-1152.

15. Yashima M., Sakai A., Kamiyama T., Hoshikawa A. Crystal structure analysis of  $\beta$ -tricalcium phosphate  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  by neutron powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, vol. 175, pp. 272-277.